

METHOD FOR PRODUCING POLISHING PAD FOR POLISHING SEMICONDUCTOR

Publication number: JP2002194047 (A)

Also published as:

Publication date: 2002-07-10

JP3306417 (B2)

Inventor(s): SEYANAGI HIROSHI; OGAWA KAZUYUKI; ONO KOICHI;
 SHIMOMURA TETSUO; NAKAMORI MASAHICO +

Applicant(s): TOYO TIRE & RUBBER CO; TOYO BOSEKI +

Classification:

- International: B24B37/00; C08G18/10; C08J5/14; B24B37/00; C08G18/00;
 C08J5/14; (IPC1-7): B24B37/00; C08G18/10; C08J5/14;
 C08L75/04

- European:

Application number: JP20000398150 20001227

Priority number(s): JP20000398150 20001227

Abstract of JP 2002194047 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polishing pad excellent in non-scratching, polishing and flattening properties by suppressing forming of voids. In view of such a problem that, when conventionally urethane-based polishing pad is produced by mixing and curing an isocyanate-terminated prepolymer, a fine particle and an active-hydrogen compound, voids are formed with gas such as air contained in each of the materials and that included into the mixture by the mixing, and the voids uneven in sizes and distribution appear onto the surface of the polishing pad obtained by slicing a cured block obtained from the above materials, involving a problem of marking scratches onto the surfaces of the materials to be polished such as a silicon wafer when these are polished;
SOLUTION: In the method for producing the polyurethane polishing pad for polishing a semiconductor by mixing, blending and curing the isocyanate-terminated prepolymer, the fine particle and the active-hydrogen compound, formation of the voids can be suppressed by eliminating gas existing in each process by degassing under reduced pressure, by comprising a deforming process by reducing pressure before mixing the isocyanate-terminated prepolymer and the active-hydrogen compound.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194047

(P2002-194047A)

(49) 公開日 平成14年7月10日 (2002. 7. 10)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10	3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	C 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/14	C F F	C 0 8 J 5/14	C F F 4 J 0 3 4
// C 0 8 L 75:04		C 0 8 L 75:04	

審査請求 有 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-398150(P2000-398150)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000. 12. 27)

(71) 出願人 000003148

東洋ゴム工業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 瀬柳 博

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

東洋ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 小川 一半

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

東洋ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法

(57) 【要約】

【課題】 イソシアネート末端プレポリマー、微小体、活性水素化合物を混合・硬化させてウレタン系研磨パッドを製造する場合、各材料中の空気等の気体、混合時に巻き込まれる気体により、ボイドが発生し、ブロックをスライスして得られた研磨パッドの表面にボイドが不均一な分布、大きさで現れる。そのためシリコンウエハなどを研磨した場合、被研磨表面にスクラッチが発生する問題があった。本発明は、パッドのボイドの発生を押さえることで、スクラッチ性、研磨特性、平坦性に優れた研磨用パッドの製造方法を提供することを目的としたものである。

【解決手段】 イソシアネート末端プレポリマーと、微小体と、活性水素化合物とを混合・攪拌・硬化させて、半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法において、イソシアネート末端プレポリマーと、活性水素化合物とを混合する工程より前に、減圧により脱泡させる工程を含むことにより、各工程に存在する空気等の気体を減圧除去してボイドの発生を押さえることができる。

(2)

特開2002-194047

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イソシアネート末端プレポリマーと、微小体と、活性水素化合物とを混合・攪拌・硬化させて、半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法において、イソシアネート末端プレポリマーと、活性水素化合物とを混合する工程より前に、減圧により脱泡させる工程を含むことを特徴とする半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法。

【請求項2】 該微小体を混合する前に減圧により脱泡させる工程を含むことを特徴とする請求項1に記載の半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法。

【請求項3】 該微小体を混合後に減圧により脱泡させる工程を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、均一に微小体を分散させた微小体を有するポリウレタン研磨パッドの製造方法に関する。本発明のポリウレタン研磨パッドは、樹脂、ガラスやレンズ、水晶、半導体等の製造用シリコン、電子基板、光学基板等を研磨するに好適な研磨材料として好適に使用可能である。

【0002】

【従来の技術】 従来このようなポリウレタン研磨パッドを製造する技術としては、微小中空発泡体をポリウレタン樹脂形成原料組成物に分散する方法などが知られている。

【0003】 この微小体をポリウレタン樹脂形成原料組成物に分散する方法は、特表平08-500622号公報を中心として、多くの特許が出願されている。該公報によれば、微発泡ポリウレタン樹脂は、複数の柔軟性を有する空隙スペースを有した高分子微小エレメントを含浸したポリマーからなっており、高分子微小エレメントとしては、水溶性ポリマー類又はポリウレタンからなっている。

【0004】 該公報に因れば、ウレタン系プレポリマーと活性水素化合物とを混合・硬化させてポリウレタン系研磨パッドを得る。その際混合液が未だ低粘度である間に高分子微小エレメントを混合・均一に分散・硬化させているが、このような方法では高分子エレメントを分散させる時間が短いため激しく攪拌させる必要があり、そのため空気が混入して不均一な泡を発生しやすく、また激しい攪拌による熱及び反応熱の発生のために混合液に溶存している気体が気化・膨張し、そのためにボイドが発生して、製造したウレタン硬化物（ブロック）からスライスして研磨パッドを得た場合、パッド表面にボイドが不均一な分布、大きさで現れる。そのため研磨用スラリーを使用して半導体等の製造用シリコンなどの研磨を行った場合、研磨用スラリーがパッド全面に均等に分布するのではなく該ボイド部分に偏在・凝集しやすくなる

2

ため、被研磨表面に傷（スクラッチ）が発生しやすくなると言った問題が発生していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、パッドのボイドの発生を抑えることで、スクラッチ性、研磨特性、平坦性に優れた研磨用パッドを製造する方法を提供することを目的としたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの目的を達成するために鋭意研究した結果、ボイド発生の少ない半導体研磨用ウレタンパッドの製造方法を見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】 請求項1の発明は、イソシアネート末端プレポリマーと、微小体と、活性水素化合物とを混合・攪拌・硬化させて、半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法において、イソシアネート末端プレポリマーと、活性水素化合物とを混合する工程より前に、減圧により脱泡させる工程を含むことを特徴とする半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法を提供するものである。

【0008】 本発明によれば、イソシアネート末端プレポリマー、活性化水素化合物に含まれていた空気などの気体、微小体表面に吸着していた空気などの気体、更には微小体の混合工程において巻き込まれる空気などの気体を減圧で脱泡除去することで、製造されたブロックにはボイド発生が少なくなり、ブロックをスライスすることにより得られた研磨用パッドも表面のボイドが少なく、従ってそれに起因する被研磨物表面のスクラッチも少なくなる。なお微小体は、予めイソシアネート末端プレポリマー又は活性水素化合物のいずれか又は両方に混合することが可能であるが、イソシアネート末端プレポリマーに予め混合する方が、好ましい。

【0009】 又請求項2の発明では、該微小体を混合する前に減圧により脱泡させる工程を含むことを特徴とする半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法を提供するものである。

【0010】 イソシアネート末端プレポリマー、活性化水素化合物などに含まれる空気などの気体は、各化合物に溶け込んでいる場合が多く、混合時に巻き込まれる空気に比較して除去しにくいので、本発明のように該微小体を混合する前に減圧脱泡により溶存している気体を除去することは好ましいことである。

【0011】 更に請求項3の発明では、該微小体を混合後に減圧により脱泡させる工程を含むことを特徴とする半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造する方法を提供する。

【0012】 微小体を混合する際には、微小体表面に含まれる空気等の気体は勿論、混合時巻き込まれる空気などによりブロックにボイドが発生しやすくなるので、本発明により、減圧脱泡して、気体を除去することは好ま

(3)

特開2002-194047

3

4

しい。

【0013】該減圧脱泡は、微小体をイソシアネート末端プレポリマー又は活性水素化合物のいずれか、又は両方に混合する前に行うことができるし、又混合後に行うこともできるが、混合前後の両方において行うことが、溶存する気体を効果的に除去する事ができるのでより好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明に使用するイソシアネート末端プレポリマーは、ポリウレタンの分野において公知のイソシアネート化合物と、ポリオールとを反応させて得られる末端がイソシアネート基を有する化合物である。イソシアネート化合物としてはジイソシアネート化合物が、好適である。

【0015】ジイソシアネート化合物としては、2, 4-トリレンジイソシアネートを主として使用するが、これ以外のジイソシアネートを本発明の効果を損なわない範囲で併用することも可能で、その例としては2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化トリレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート等の化合物を挙げることができるが、これに限るものではない。

【0016】ポリオールとしては、例えばポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール等のポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール等が利用できる。

【0017】また物性を改良するために、短鎖グリコール、例えばエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの鎖延長剤を適宜入れることが出来る。

【0018】活性水素含有化合物としては、例えば3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、クロロアニリン変性ジクロロジアミノジフェニルメタン、3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 4-トルエンジアミン、3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 6-トルエンジアミン等のジアミン類のうち少なくとも1つを主に使用する。これらジアミン類は、イソシアネート末端プレポリマーの架橋剤として働く。これらジアミン類は、単独でも使用可能であるが、必要に応じてポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール等のポリエーテルポリオール、ポリカ

ーボネートポリオール、ポリエステルポリオール等と併用することも可能である。アミンと併用するポリオールの分子量は低分子量のものが適しており、特に分子量500~1000の範囲にあるポリ(オキシテトラメチレン)グリコールが好ましい。

【0019】本発明に用いられる微小体は、内部に中空部があり、その中に低沸点炭化水素を内包し、殻部分は軟化温度が内包した低沸点炭化水素の沸点よりも高温である熱可塑性樹脂からなっており、熱可塑性樹脂製の軟化温度以上の温度が加えられると、熱可塑性樹脂の軟化及び低沸点炭化水素の体積膨張が同時に起こり、微小体が膨張する性質を有するものが好ましい。その軟化温度は、好ましくは90~120℃の範囲である。

【0020】微小体の粒径は、好ましくは5~30μmである。この微小体は2液反応硬化の際に発泡するが、発泡後は、好ましくは粒径10~100μmの範囲で成形物中に微小泡として存在する。

【0021】又、微小体の真比重は、好ましくは1.0~1.3であり、この範囲を取ることはイソシアネート末端プレポリマーの比重に近いので、混合時の分離が起こりにくく、良好な分散状態を維持できる。

【0022】微小体の殻部を構成する熱可塑性樹脂は、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合体またはアクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体などが使用可能である。また、該微小体の中空部に存する低沸点炭化水素としては、例えば、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、石油エーテル等が挙げられる。この微小体は、主に、イソシアネート末端プレポリマーと活性水素含有化合物とを混合・攪拌させ、反応硬化する際に放出される反応熱によって発泡するものである。

【0023】混合に際しては、先ず減圧可能なブレンダータンクにイソシアネート末端プレポリマーを投入し、40~80℃、好ましくは60~80℃に加熱し、微小体を混合・攪拌する。混合後、溶存した空気などの気体や、混合時に取り込まれた空気などを10 Torr程度までの減圧により脱泡して取り除く。その際、予め決められた高さ以上に液が上昇したら常圧に戻し、再度減圧を繰り返して、液が上昇しなくなるまで繰り返す。

【0024】微小体を混合した後に減圧操作を繰り返すことで、巻き込まれたり、溶存したりしていた空気などの気体を十分に除くことは可能であるが、イソシアネート末端プレポリマーに溶存している気体を除くには時間がかかるため、微小体を混合する前に、同様の減圧操作により気体を除いておくことが、より好ましい。

【0025】又、減圧脱泡時、減圧操作中に攪拌できるような構造を持つブレンダータンクを使用すると、微小体が比重差により分離しにくく、より好ましい。

【0026】又微小体を予め発泡させたものを使用することもできるが、この場合は、比重が軽いため、減圧により分離する傾向がある。その場合は、プレポリマーの

(4)

特開2002-194047

5

6

温度を60～70℃と低めに設定することで粘度を予め高めに設定しておき、更に減圧を攪拌しながら行った方が、より均一なポリウレタン発泡体を得られる。

【0027】微小体を混合させる攪拌機としては通常のディゾルバーがあり、例えば粉体混合用ミキサー、プライマリーミキサーを使用する。

【0028】又ブレンダータンクとしては、10torr程度の減圧が可能であり、且つ減圧中において攪拌可能な構造を持つものが好ましい。更に、液面計がついており、減圧による液面のモニターが出来るものが好ましい。又、ブレンダータンクの投入穴に、減圧に耐えるガラス製、又は透明硬質プラスチック製の監視窓を設置して、これにより液面の状態を目視監視しても良い。

【0029】脱泡が終わったプレポリマーと微小体との混合物を反応タンクに計量し、そこに活性水素化合物を混合・攪拌させ、型に注入し、反応硬化させて半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを得る。ここにおける攪拌は、大きな気泡を巻き込まない攪拌機の使用が好ましい。このような攪拌機としては、プライマリーミキサーが好適である。又活性水素化合物との混合は、2液成分系発泡機で行っても良い。

【0030】

【実施例】以下実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例により何ら限定されるものではない。

【0031】（実施例1）70℃に加温したイソシアネート末端プレポリマーL-325（ユニロイヤル社製NCO9.45%）200kg重量部を減圧タンクに計量し、70℃に保ちながら、10Torr程度までの減圧により、プレポリマーに溶存している気体を脱泡させる。この際ガラス製の監視窓から目視にて監視をし、決められた線まで上昇したら常圧に戻し、再度減圧を繰り返して、液が上昇しなくなるまで繰り返す。その後エキスパンセル 551DE（日本フィライト社製 既発泡）6.4kgを、プライマリーミキサーにて混合した *

*ものを、同様な方法により減圧脱泡させる。この微小体が混合された液を反応容器に30kg計量し、更に、120℃で融解させた3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンを7.6kg投入し、プライマリーミキサーにて70秒間、攪拌・混合し、型に流し込み、成型体を得た。

【0032】（比較例1）実施例1において減圧工程を除いたほかは同様にして、成型体を得た。

【0033】各得られた成型体を1.3mmにスライスして得られた15枚のシートについて、その切断面を目視観察したところ、実施例1においてはいずれのシートも、0.5mmφ以上のボイドが20個以下/600mmφ成型体に対し、比較例1においては30個以上/600mmφであった。

【0034】また、それらを用いて、8インチシリコンウエハの研磨試験（ウエハ荷重300g/cm²、プラテン回転数60rpm、研磨時間120秒）を行った。得られたシリコンウエハの被研磨表面を、トプコン社製表面欠陥装置、WM2500にて0.2μm以上の異物の検出を行ない、線状に検出される物に關してスクラッチとして評価したところ、実施例1においては、スクラッチの数としては、10個以下であった。又研磨特性、平坦性は、いずれも良好であった。一方、比較例においては、スクラッチ性は、100個以上のものがあり、実用上問題のあるものであった。

【0035】

【発明の効果】イソシアネート末端プレポリマーと微小体及び活性水素含有化合物を混合・攪拌・硬化させ半導体研磨用ポリウレタン研磨パッドを製造するに際し、微小体をイソシアネート末端プレポリマー又は活性水素化合物のいずれか、又は両方に混合する前又は後、又は両方に減圧脱泡工程を入れることで、ボイドの発生を抑えることができ、スクラッチ性、研磨特性、平坦性に優れた研磨用パッドを得ることが出来た。

フロントページの続き

(72)発明者 小野 浩一
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(72)発明者 下村 哲生
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(72)発明者 中森 雅彦
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 3C058 AA09 CA01 CA05 CA06 CA07
CB01 CB02 CB03
4F071 AA53 AD04 AE13 AF28 AH19
DA20
4J034 BA08 CA15 CB03 CB07 CC12
CC61 CC67 CD08 CD13 DA01
DB04 DB07 DF01 DF02 DG04
DG06 HA01 HA02 HA07 HC12
HC61 HC71 JA42 LB02 LB05
MA22 QC01 RA19